

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月31日

出願番号
Application Number: 特願 2003-284424

[ST. 10/C]: [JP 2003-284424]

出願人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

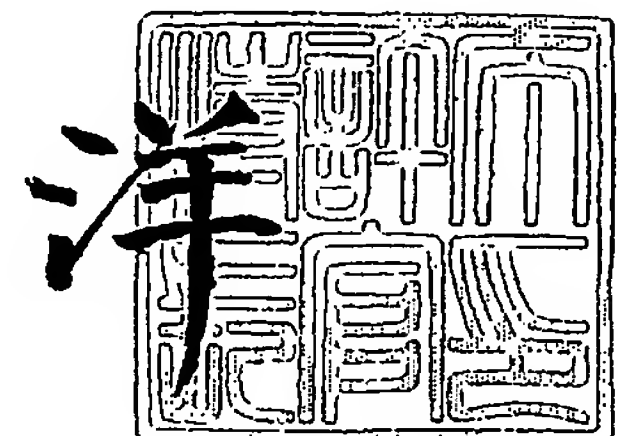
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-002240
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
C08L 63/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山
崎事業所内
【氏名】 板垣 秀一

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山
崎事業所内
【氏名】 土屋 勝則

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山
崎事業所内
【氏名】 吉田 哲也

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日化テクノサービス株式会
社内
【氏名】 塚田 勝重

【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088155
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100092657
【弁理士】
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014708
【納付金額】 21,000円

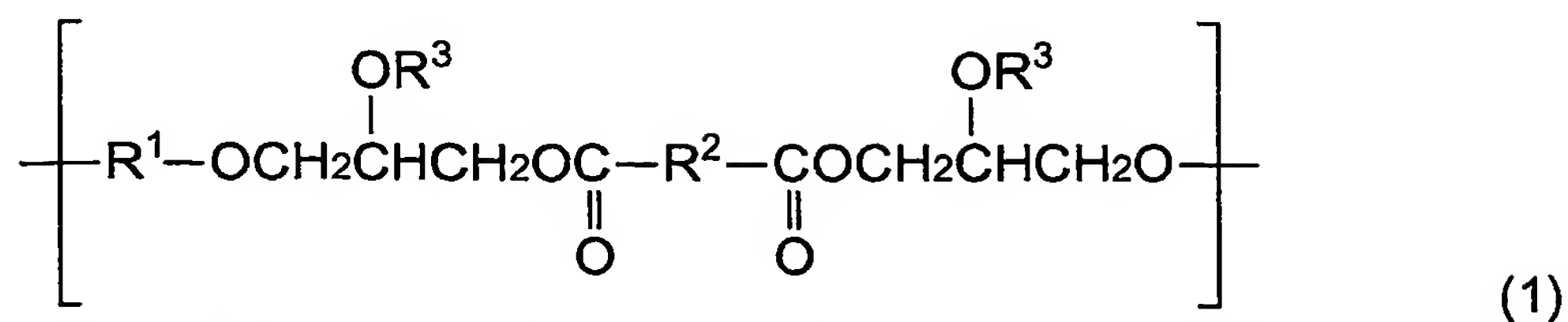
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

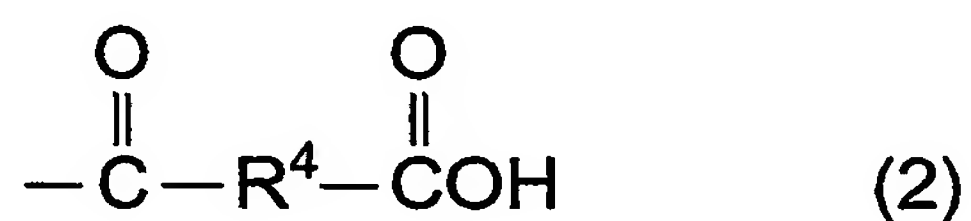
下記一般式 (1) ;

【化 1】



〔式中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは下記一般式 (2) ;

【化 2】



(式中、 R^4 は酸無水物残基を示す。)

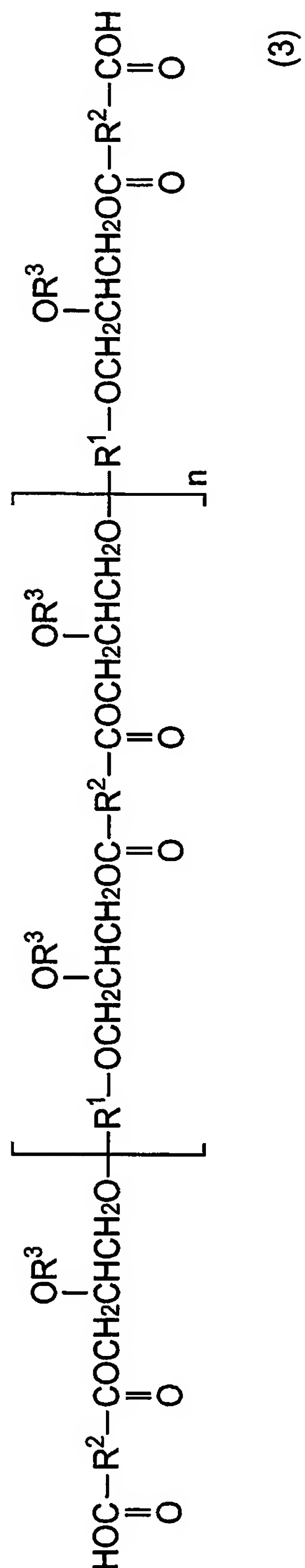
で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする変性エポキシ樹脂。

【請求項 2】

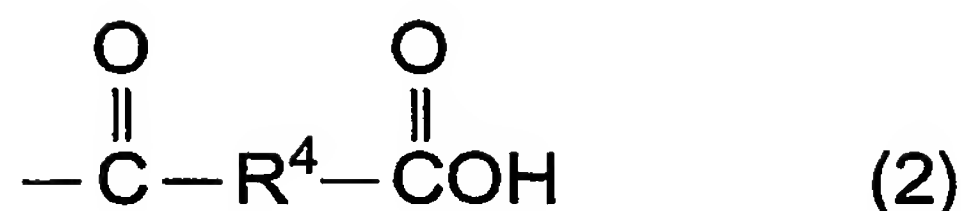
下記一般式 (3) ;

【化3】



〔式中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは下記一般式(2)；

【化 4】



(式中、 R^4 は酸無水物残基を示す。)
 で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。]
 で表されることを特徴とする変性エポキシ樹脂。

【請求項 3】

ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、

前記中間生成物に酸無水物を付加する第二工程と、
 を含む変性エポキシ樹脂の製造方法により得られることを特徴とする変性エポキシ樹脂。

【請求項 4】

前記二塩基酸がジカルボン酸であり、
 分子内に、カルボキシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造を有することを特徴とする請求項 1 又は 3 に記載の変性エポキシ樹脂。

【請求項 5】

少なくとも1つのカルボキシル基を有し、10000～70000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 又は 3 に記載の変性エポキシ樹脂。

【請求項 6】

10000～70000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂。

【請求項 7】

70～200 mg KOH/g の酸価を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂。

【請求項 8】

ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、

前記中間生成物に酸無水物を付加することにより変性エポキシ樹脂を得る第二工程と、
 を含むことを特徴とする変性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記二塩基酸としてジカルボン酸を用いることを特徴とする請求項 8 に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 10】

前記第一工程において、9.0以下のpKaを有する三級アミンを触媒として用いることにより前記重合反応が行われることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 11】

(A) 請求項 1～7 のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂と、(B) 分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられることを特徴とする請求項 11 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 13】

フレキシブルプリント配線板の永久マスク形成に用いられることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 14】

支持体と、該支持体上に形成された請求項 11～13 のいずれか一項に記載の感光性樹

脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメント。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性エポキシ樹脂、その製造方法、感光性樹脂組成物及び感光性エレメント

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性エポキシ樹脂、その製造方法、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フレキシブルプリント配線板 (Flexible Printed Circuit ; 以下、「F P C」という。) と呼ばれるフィルム状のプリント配線板が、特にカメラ、磁気ヘッド、携帯電話などの小型機器に用いられている。これは、F P C がそれ自体を折り曲げてもその機能を維持することができることから、上述のような小型機器に収容するプリント配線板として最適であることによる。特に近年においては、各種電子機器の更なる小型化及び軽量化の要請が増えてきており、このような機器の配線用に F P C を採用することで、該小型機器の寸法及び重量減少、製品コストの低減並びに設計の単純化等が実現されてきている。

【0003】

この F P C に用いられるソルダーレジストは、通常のプリント配線板に用いられるソルダーレジストと同様に、現像性、高解像度、絶縁性及びはんだ耐熱性等が要求されるが、それに加えて、F P C を折り曲げた際に破壊されないような可撓性も要求される。

【0004】

現在のところ、F P C に備えられるソルダーレジストとしては、上記各種特性を比較的満足させることから接着剤付きのポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイが最も多く採用されている。しかしながら、このカバーレイは、型抜きに用いられる金型が非常に高価なものであること、並びに該カバーレイを積層する際には人手によって位置合わせ及び貼り合わせを行うことから製造コストが高くなってしまいうという問題点がある。更には、F P C が電子機器の小型化の要請に応えるべく採用されているにも関わらず、その F P C にカバーレイを用いたソルダーレジストを備えようとする、微細パターンの形成が困難になってしまうという問題点もある。

【0005】

これらの問題点を解決するために、例えば特許文献 1, 2 では、特定のエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との付加生成物を無水コハク酸等と反応させることによって得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を含有する液状の F P C 用インキ組成物を提案している。

【0006】

また、特許文献 3 では、可撓性のあるソルダーレジストを形成することを意図して、ノボラックエポキシ樹脂及びゴム変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂との混合物をエチレン性不飽和カルボン酸と反応させて得られる生成物と、多塩基酸等との反応生成物を含有することを特徴とする液状の感光性樹脂組成物を提案している。

【特許文献 1】 特開平 7 - 2 0 7 2 1 1 号公報

【特許文献 2】 特開平 8 - 1 3 4 3 9 0 号公報

【特許文献 3】 特開平 9 - 5 9 9 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らは、特許文献 1 ~ 3 に記載されている液状の F P C 用インキ組成物及び感光性樹脂組成物について詳細に検討を行ったところ、含有される変性エポキシ樹脂の分子量が小さい場合は塗膜性に乏しくなることを見出した。すなわち、本発明者らは、これらの組成物の塗膜を F P C 等に形成すると塗膜がべとついてしまうため、作業性が低下するという問題があることを見出した。

【0008】

また、これらの組成物に含有される変性エポキシ樹脂の分子量が大きい場合、これらの組成物を用いて最終的に得られるレジストフィルムは、その貯蔵安定性が低下することを本発明者らは見出した。さらには、通常、感光性樹脂組成物はプリント配線板上に塗布され部分的に硬化された後に、希アルカリ水溶液で現像処理され未硬化部分を剥離除去されるが、特許文献1～3に記載されている組成物を硬化後、希アルカリ水溶液で現像処理しても、変性エポキシ樹脂の分子量が大きいと未硬化部分が十分に剥離除去されないことも見出した。

【0009】

そこで、本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性を満足することのできる感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂、その製造方法及びその感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このような感光性樹脂組成物を備えた感光性エレメントを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

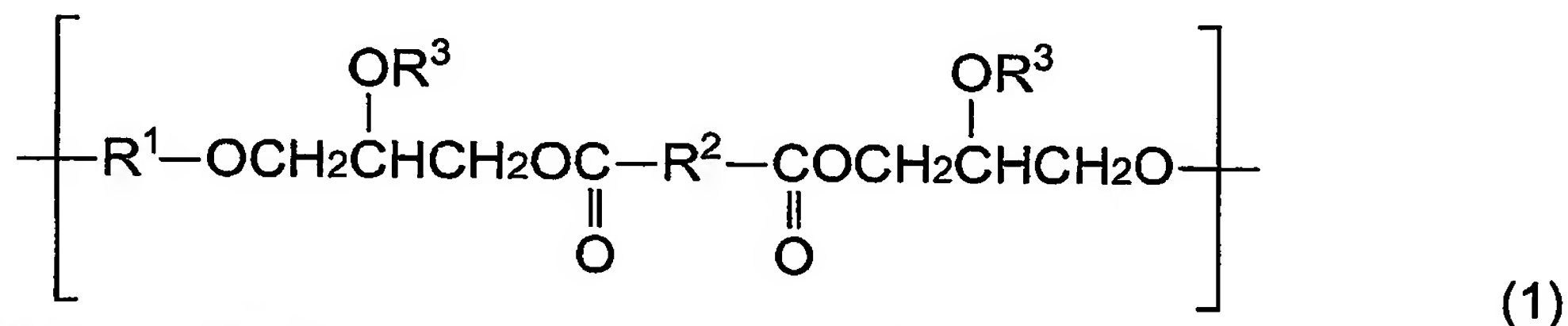
【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する変性エポキシ樹脂を感光性樹脂組成物に含有させることで上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

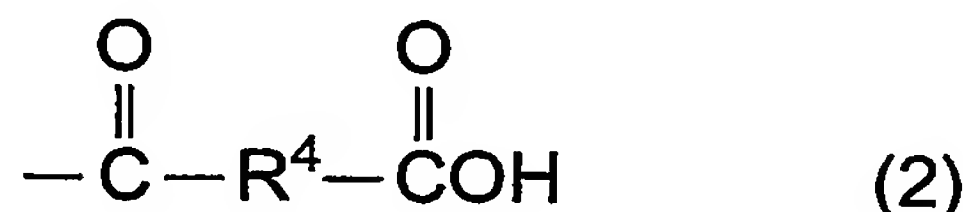
すなわち、本発明の変性エポキシ樹脂は、下記一般式(1)；

【化5】



で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。ここで、式(1)中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは下記一般式(2)；

【化6】

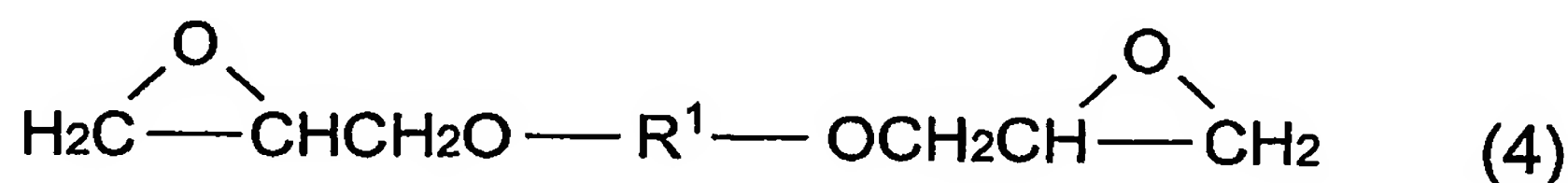


で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。また、式(2)中、 R^4 は酸無水物残基を示す。なお、本明細書において、「変性エポキシ樹脂」とは、エポキシ化合物(エポキシ樹脂)を変性して得られる樹脂をいい、その「変性エポキシ樹脂」自体がエポキシ基(グリシジル基)を有しているか否かを問わない。

【0012】

また、「ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物」とは、下記一般式(4)；

【化7】

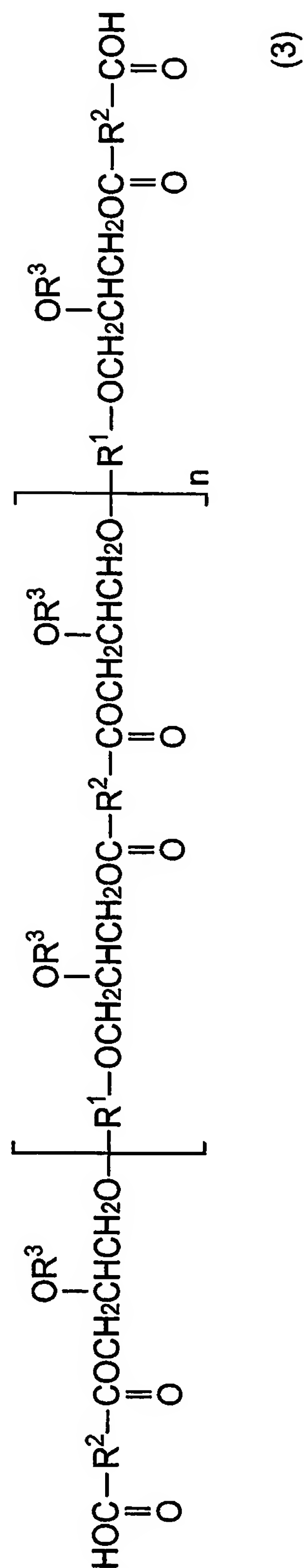


で表される化合物のことをいう。ここで、 R^1 は二価の有機基を示す。

【0013】

この変性エポキシ樹脂は、例えば、下記一般式(3)；

【化 8】



で表される。ここで、式(3)中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは上記一般式(2)で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。

【0014】

また、本発明の変性エポキシ樹脂は、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基

酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加する第二工程とを含む変性エポキシ樹脂の製造方法により得られる。

【0015】

このような変性エポキシ樹脂は、エステル型鎖状結合を有し、分子全体が鎖状構造を有する傾向にあるためゲル化し難い傾向にあると考えられる。したがって、このような変性エポキシ樹脂を含有する感光性樹脂組成物により形成される感光性樹脂組成物層を備える感光性エレメントは、これを用いてレジスト膜を形成した場合、希アルカリ水溶液を用いた現像を良好に行うことができる。

【0016】

上述のようにして得られる変性エポキシ樹脂のうち、二塩基酸としてジカルボン酸を用いて得られるものであって、分子内に、カルボキシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造を有する変性エポキシ樹脂は、優れたアルカリ現像性を実現できる傾向にあるので好ましい。

【0017】

このような構造を有する変性エポキシ樹脂は、少なくとも1つのカルボキシル基を有してもよく、10000～70000の重量平均分子量を有すると好ましい。これにより、該変性エポキシ樹脂を含有した感光性樹脂組成物の塗膜性及び希アルカリ水溶液による現像性等が更に向上する傾向にある。

【0018】

また、その変性エポキシ樹脂は、70～200 mg KOH/gの酸価を有すると好ましい。これにより、該変性エポキシ樹脂を含有した感光性樹脂組成物の硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性及びめっき耐性等が更に向上する傾向にある。

【0019】

さらに、本発明の変性エポキシ樹脂の製造方法は、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加することにより変性エポキシ樹脂を得る第二工程とを含むことを特徴とする。このようにして製造された変性エポキシ樹脂は、分子内にエステル結合による鎖状構造、エーテル結合による網目構造及びエステル結合による網目構造を形成しうるので、アルカリ現像性を調整することが可能となる。

【0020】

この際、二塩基酸としてジカルボン酸を用いると、上記効果を一層発揮できる傾向にあるので好ましい。

【0021】

このエポキシ樹脂の製造方法においては、重合反応の触媒として9.0以下の pK_a を有する三級アミンを用いることが好ましい。これにより、該樹脂を用いて形成されるレジスト膜の希アルカリ水溶液による現像性が向上する傾向にある。なお「 K_a 」は酸解離定数を示し、「 pK_a 」は、 $pK_a = -\log(K_a)$ で定義される数値を示す。

【0022】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 上述した変性エポキシ樹脂と、(B) 分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含有することを特徴とする。この感光性樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分を必須成分とすることによって、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性を満足することができ、その結果、感光性エレメントの特性の向上並びに高解像、高密度のプリント配線板の効率的な生産が可能となる。

【0023】

また、この感光性樹脂組成物は、フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられうる。したがって、例えば該感光性樹脂を硬化させてフレキシブルプリント配線板の永久マスクとして用いることで、そのフレキシブルプリント配線板を折り曲げても、永久マスクが破壊されることはない。

【0024】

さらに、本発明の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された上述したような感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする。このような感光性エレメントを用いると、高解像度、はんだ耐熱性、現像性及び可撓性の全てに優れるものであり、これにより高解像、高密度のプリント配線板の効率的な生産が可能となる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性を満足することができる感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂、その製造方法及びその感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明は、このような感光性樹脂組成物を備えた感光性エレメントを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

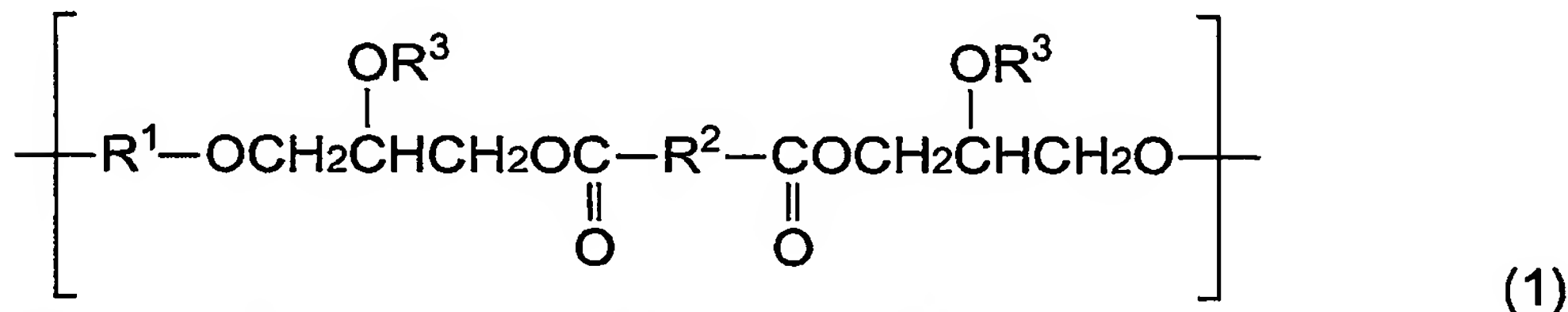
【0027】

なお、本発明における（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味し、（メタ）アクリロキシ基とはアクリロキシ基及びそれに対応するメタクリロキシ基を意味する。

【0028】

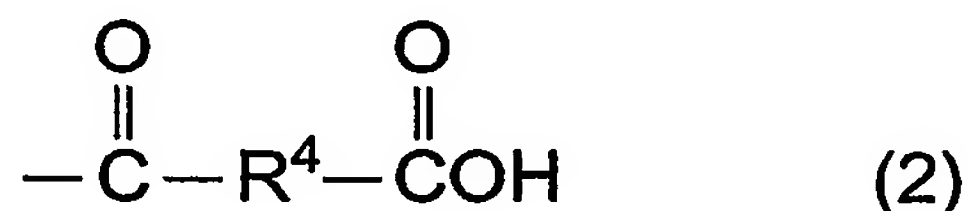
本発明の変性エポキシ樹脂は、下記一般式（1）；

【化9】



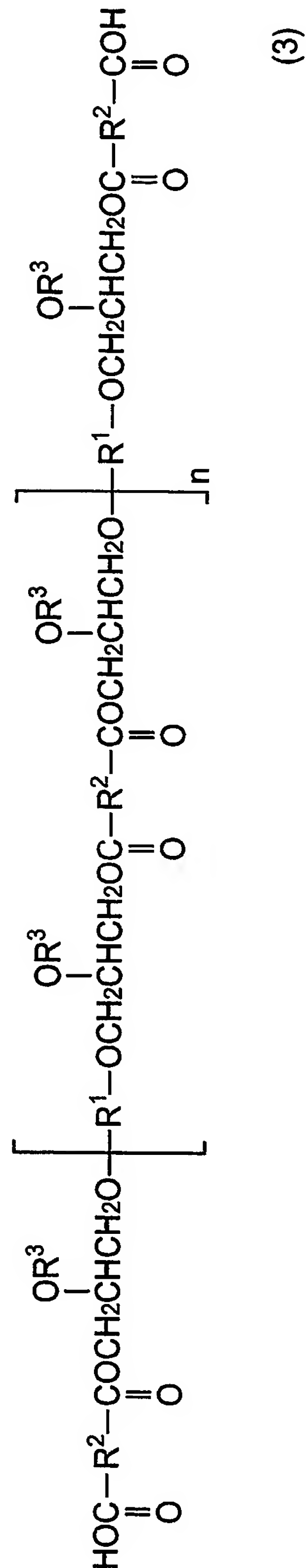
で表される繰り返し単位を有するものである。ここで、式（1）中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基を示し、 R^2 は二塩基酸残基を示し、 R^3 は水素原子或いは下記一般式（2）；

【化10】



で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。また、式（2）中、 R^4 は酸無水物残基を示す。このような変性エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（3）；

【化 1 1】



で表されるものが挙げられる。

【0029】

上記変性エポキシ樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる（標準ポリスチレンによる換算）。この測定法によれば、該エポキシ樹脂の M_w は、塗膜性（べとつき難さ）の観点、及び希アル

カリ水溶液による現像性の観点から、10000～70000であることが好ましく、30000～50000であると更に好ましい。

【0030】

なお、上述した一般式(1)で表される変性エポキシ樹脂の構造式中、 n の上限値は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の残基の種類によって適宜変化するが、この重量平均分子量が7000となるような n の値を上限として定めることが好ましい。

【0031】

前記変性エポキシ樹脂の酸価は、以下の方法により測定することができる。まず本発明の変性エポキシ樹脂溶液約1gを精秤した後、その樹脂溶液にアセトンを30g添加し、樹脂溶液を均一に溶解する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその溶液に適量添加して、0.1NのKOH水溶液を用いて滴定を行う。そして、滴定結果より以下の一般式(3)；

$$A = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \quad (3)$$

により酸価を算出する。なお、式中 A は酸価(mg KOH/g)を示し、 V_f はフェノールフタレインの滴定量(mL)を示し、 W_p は変性エポキシ樹脂溶液重量(g)を示し、 I は変性エポキシ樹脂溶液の不揮発分の割合(質量%)を示す。

【0032】

この測定方法によれば、該変性エポキシ樹脂の酸価は、希アルカリ水溶液による現像性の観点、並びに、得られる硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性及びめっき耐性等の観点から、70～200mg KOH/gであることが好ましく、100～160mg KOH/gであることが更に好ましい。

【0033】

次に、上述した変性エポキシ樹脂の製造方法について説明する。

【0034】

該変性エポキシ樹脂の製造方法は、一分子中に二つのグリシジル基を有する、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加することにより上述したような変性エポキシ樹脂を得る第二工程とを含むものである。

【0035】

(第一工程)

第一工程において原料として用いられるジグリシジルエーテル型エポキシ化合物は特に限定されないが、一分子中に一つ以上のフェノキシ基をさらに有することが好ましく、一分子中に二つ以上のフェノキシ基をさらに有することがより好ましい。

【0036】

該エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル等のビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェノールジグリシジルエーテル等のビフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノールジグリシジルエーテル等のビキシレノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、それらの二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中で、耐熱性、耐薬品性に優れ、硬化により比較的収縮しないことからビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0037】

なお、上述した一般式(1)中の R^1 で示されたジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基は、これらの化合物の構造中、グリシジル基を除いた部分となる。

【0038】

これらの化合物としては市販のものを用いることができる。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとしてはエピコート828、エピコート1001及びエピコート1002(いずれもジャパンエポキシレジン社製、商品名)等を挙げることができる。ビス

フェノールジグリシジルエーテルとしてはエピコート 8 0 7 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名) 等を挙げることができ、ビスフェノール S ジグリシジルエーテルとしては E B P S - 2 0 0 (日本化薬社製、商品名) 及びエピクロン E X A - 1 5 1 4 (大日本インキ化学工業社製、商品名) 等を挙げることができる。また、ビスフェノールジグリシジルエーテルとしては Y L - 6 1 2 1 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名) 等を挙げることができ、ビスフェノールジグリシジルエーテルとしては Y X - 4 0 0 0 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名) 等を挙げることができる。さらに、水添ビスフェノール A グリシジルエーテルとしては S T - 2 0 0 4 及び S T - 2 0 0 7 (いずれも東都化成社製、商品名) 等を挙げることができ、上述した二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては S T - 5 1 0 0 及び S T - 5 0 8 0 (いずれも東都化成社製、商品名) 等を挙げることができる。

【0 0 3 9】

これらのジグリシジルエーテル型エポキシ化合物は、そのエポキシ当量 (1 当量のエポキシ基を含む化合物のグラム重量) を J I S K 7 2 3 6 「エポキシ樹脂のエポキシ当量の求め方」により測定することができる。この測定法によると、該エポキシ化合物のエポキシ当量は、希アルカリ水溶液による現像性の観点から、1 6 0 ~ 3 3 0 0 であることが好ましく、1 8 0 ~ 9 8 0 であることが更に好ましい。

【0 0 4 0】

第一工程において原料として用いられる二塩基酸としてはジカルボン酸が好ましい。具体的には、例えば、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸及びメチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸などが挙げられる。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。これらの二塩基酸のなかで、テトラヒドロフタル酸がより好ましい。

【0 0 4 1】

なお、上述した一般式 (1) 中の R^2 で示された二塩基酸残基は、これらの化合物の構造中、二塩基酸官能基 (ジカルボン酸の場合はカルボキシル基) を除いた部分となる。

【0 0 4 2】

第一工程における重合反応は、常法により行われることができる。ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との配合比は、変性エポキシ樹脂の分子量の観点、希アルカリ水溶液による現像性の観点、貯蔵安定性の観点、及び塗膜性の観点等から、官能基当量比 (カルボキシル基/エポキシ基) で表すと、1. 0 3 ~ 1. 3 0 であると好ましい。

【0 0 4 3】

第一工程における重合反応に用いられる触媒としては、例えば、ホスフィン類、アルカリ金属化合物及びアミン類等が挙げられる。具体的には、例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属化合物、トリエタノールアミン、N, N' - ジメチルピペラジン、トリエチルアミン、トリー n - プロピルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムプロマイドなどのアミン類が挙げられる。これらは 1 種類を単独で或いは 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0 0 4 4】

これらのなかで、第一工程における重合反応に用いられる触媒としては、9. 0 以下の pK_a を有する三級アミンが好ましく、7. 3 以下の pK_a を有する三級アミンがより好ましい。このような触媒を用いることにより、最終的に上述した一般式 (1) で表される変性エポキシ樹脂を選択的に合成することができる。また、上述した具体的な触媒のうち、得られる変性エポキシ樹脂中の結合種 (エーテル型網目結合及び/又はエステル型網目結合) によるゲル化を防止する観点から、ホスフィン類、アルカリ金属化合物以外のもの、或いは三級アミンであって 9. 0 以下の pK_a を有するものを用いると好ましい。

【0 0 4 5】

上述した第一工程における重合反応により生成する中間生成物は、その分子内に、カル

ボキシシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造、水酸基とグリシジル基との反応により生成したエーテル結合による網目構造、及び水酸基とカルボキシシル基との反応により生成したエステル結合による網目構造を形成しうる。得られる中間生成物が、これらの構造のうちエーテル結合による網目構造及びエステル結合による網目構造を分子内に多く有する場合、全体として三次元構造を形成する傾向にあると考えられる。従って、該中間生成物及び後述する第二工程後に得られる変性エポキシ樹脂はゲル化する傾向にあるので、このような樹脂を用いることにより形成されるレジスト膜の未硬化部分は希アルカリ水溶液等を用いた現像によっても除去されない傾向にある。

【0046】

一方、上述した触媒を用いることにより合成された中間生成物は、さらにこれを用いた第二工程を経ることにより、一般式(1)で表されるものを初めとして、分子内にエステル結合による鎖状結合を多く有し、全体として鎖状構造を有する変性エポキシ樹脂を得ることができるので、ゲル化し難い傾向にあると考えられる。したがって、このような変性エポキシ樹脂を用いることにより形成されるレジスト膜の未硬化部分は、希アルカリ水溶液等を用いた現像によって容易に除去される。

【0047】

かかる触媒の使用量は、重合反応速度の観点、並びに感光性樹脂組成物より得られる硬化膜の耐熱性及び電食絶縁性等の観点から、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び二塩基酸の総量100質量部に対して、1～10質量部であると好ましい。

【0048】

第一工程における反応温度は、重合反応速度の観点及び副反応の進行防止の観点から、100～150℃であることが好ましい。

【0049】

(第二工程)

第二工程においては、第一工程により生成した中間生成物と酸無水物とを反応させることにより、変性エポキシ樹脂を生成する。

【0050】

第二工程において用いられる酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物、その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等が挙げられる。

【0051】

これらのなかで、二塩基性酸無水物を用いると好ましく、ジカルボン酸無水物を用いるとより好ましい。また、これらは1種類を単独で或いは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0052】

なお、上述した一般式(1)中の R^4 で示された酸無水物残基は、これらの化合物の構造中、酸無水物官能基を除いた部分となる。

【0053】

酸無水物の添加量は、希アルカリ水溶液による現像性の観点、並びに、最終的に得られる硬化膜の耐熱性及び電食絶縁性の観点等から、官能基当量比(添加する酸無水物中の酸無水物基/第一工程において生成する中間生成物の水酸基)で表すと、0.6～1.3であると好ましい。

【0054】

第二工程における反応温度は、反応速度の観点及び副反応を防止する観点から、80～

130℃であることが好ましい。

【0055】

また、この変性エポキシ樹脂の製造方法において、通常、適量の溶媒が用いられる。具体的には、例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン若しくはメチルシクロヘキサノン等のケトン化合物、トルエン、キシレン若しくはテトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル若しくはトリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル化合物、上記グリコールエーテル化合物の酢酸エステル化合物等のエステル化合物、エチレングリコール若しくはプロピレングリコール等のアルコール化合物、または、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ若しくはソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。

【0056】

このようにして得られた本発明の変性エポキシ樹脂は、例えば感光性樹脂組成物に含有して用いられる。該感光性樹脂組成物は、上述した変性エポキシ樹脂（（A）成分とする）の他に、（B）分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、（C）光重合開始剤と、を含有するものである。

【0057】

（B）成分である分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物（以下、単に「光重合性化合物」という。）としては、例えば、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物；多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー又はウレタンオリゴマーが挙げられ、これら以外にも、ノニルフェノキシポリオキシエチレンアクリレート； γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル- β' -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等のフタル酸系化合物；（メタ）アクリル酸アルキルエステル、EO変性ノニルフェニル（メタ）アクリレート等が例示可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0058】

ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリブトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。

【0059】

2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシテトラエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシヘキサエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシヘプタエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシオクタエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシノナエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシウンデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシドデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシトリデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシテトラデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）、2,2-ビ

ス(4-(メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ)フェニル)等が挙げられ、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(製品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)は、BPE-1300(商品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0060】

2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘプタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシノナプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシウンデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシドデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカプロポキシ)フェニル)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサデカプロポキシ)フェニル)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0061】

2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0062】

多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14でありプロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO・PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0063】

なお、「EO」とは「エチレンオキシド」のことをいい、「PO」とは「プロピレンオキシド」のことをいう。また、「EO変性」とはエチレンオキシドユニット($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)のブロック構造を有することを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキシドユニット($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)のブロック構造を有することを意味する。

【0064】

グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ) フェニル等が挙げられる。

【0065】

α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば (メタ) アクリル酸等が挙げられる。

【0066】

ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有する (メタ) アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス ((メタ) アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート) ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ (メタ) アクリレート、EO又はPO変性ウレタンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0067】

さらに、(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ブチルエステル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

【0068】

これら (B) 成分は、1種類を単独で或いは2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0069】

(C) 成分である光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン; N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン; 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパノン-1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等の芳香族ケトン; アルキルアントラキノン等のキノン類; ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物; ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物; ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体; 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体; 9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス (9, 9'-アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体; N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物等が挙げられる。これらは1種類を単独で或いは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0070】

感光性樹脂組成物中の (A) 成分の含有量は、感光性樹脂組成物層を備える感光性フィルムの端面からのしみ出しを防止する観点、並びに、はんだ耐熱性及び光感度の観点から、(A) 成分と (B) 成分との総量100質量部に対して、30~70質量部であることが好ましく、45~55質量部であることがより好ましい。

【0071】

(B) 成分の含有量は、(A) 成分と (B) 成分との総量100質量部に対して、10~70質量部であることが好ましく、35~55質量部であることがより好ましい。この含有量が10質量部未満では、光感度が不十分となる傾向があり、70質量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0072】

(C) 成分の含有量は、光感度の観点及びはんだ耐熱性の観点から、(A) 成分と (B) 成分との総量100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、0.2~10質量部であることがより好ましい。

【0073】

また、感光性樹脂組成物には、必要に応じて、メラミン樹脂若しくはイソシアネートのブロック体等の熱硬化成分、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモフェニルスルホン若しくはロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤若しくはp-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、フタロシアニングリーン若しくはフタロシアニンブルー等

のフタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料若しくは二酸化チタン等の無機顔料、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム若しくは硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料或いはイメージング剤などを(A)成分と(B)成分との総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。また、アクリル系共重合体、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂等の(A)成分以外のポリマー成分を併用してもよい。

【0074】

更に、感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解し、固形分30~70質量%程度の溶液として塗布することができる。

【0075】

次に、本発明の感光性エレメントについて説明する。

【0076】

本発明の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えるものである。感光性樹脂組成物層上には、該感光性樹脂組成物層を被覆する保護フィルムを更に備えていてもよい。

【0077】

感光性樹脂組成物層は、本発明の感光性樹脂組成物を上記溶剤又は混合溶剤に溶解して固形分30~70重量%程度の溶液とした後に、かかる溶液を支持体上に塗布して形成することが好ましい。感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、加熱及び/又は熱風吹き付けにより溶剤を除去した乾燥後の厚みで、10~100 μ mであることが好ましく、20~60 μ mであることがより好ましい。この厚みが10 μ m未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 μ mを超えると本発明により奏される上述の効果が小さくなりやすく、特に、可撓性及び解像度が低下する傾向がある。

【0078】

感光エレメントが備える支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。

【0079】

支持体の厚みは、5~100 μ mであることが好ましく、10~30 μ mであることがより好ましい。この厚みが5 μ m未満では現像前に支持体を剥離する際に当該支持体が破れやすくなる傾向があり、また、100 μ mを超えると解像度及び可撓性が低下する傾向がある。本発明においては、上述したような変性エポキシ樹脂を用いて感光性樹脂組成物層を形成するので、支持体の厚みが従来のものと比較してより厚い場合、例えば25 μ m超100 μ m以下の場合であっても、その可撓性及び解像度を維持することができる。

【0080】

上述したような支持体と感光性樹脂組成物層との2層からなる感光性エレメント又は支持体と感光性樹脂組成物層と保護フィルムとの3層からなる感光性エレメントは、例えば、そのまま貯蔵してもよく、又は保護フィルムを介在させた上で巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。

【0081】

本発明の感光性エレメントを用いたレジストパターンの形成方法は、必要に応じて上述した感光性エレメントから保護フィルムを除去する除去工程と、該感光性エレメントを感光性樹脂組成物層、支持体の順に回路形成用基板上に積層する積層工程と、活性光線を、必要に応じて支持体を通して、感光性樹脂組成物層の所定部分に照射して、感光性樹脂組成物層に光硬化部を形成させる露光工程と、光硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去する現像工程とを含むものである。なお、回路形成用基板とは、絶縁層と、絶縁層上に形成された導電体層(銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ま

しくは銅、銅系合金、鉄系合金からなる) とを備えた基板をいう。

【0082】

必要に応じて保護フィルムを除去する除去工程後の積層工程における積層方法としては、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法等が挙げられる。かかる積層の際の雰囲気は特に制限されないが、密着性及び追従性等の見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常、回路形成用基板の導電体層の面であるが、当該導電体層以外の面であってもよい。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は0.1～1.0MPa程度とすることが好ましく、周囲の気圧は4kPa以下とすることがより好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性を更に向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

【0083】

このようにして積層が完了した後、露光工程において感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して光硬化部を形成せしめる。光硬化部の形成方法としては、アトワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができるが、不透明の場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。

【0084】

活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

【0085】

次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、現像工程において、ウェット現像、ドライ現像等で光硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去して現像し、レジストパターンを形成させる。ウェット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、例えば、20～50℃の炭酸ナトリウムの希薄溶液(1～5重量%水溶液)等が用いられる。

【0086】

上述の形成方法により得られたレジストパターンは、フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられると好ましく、フィルム状の基材上に形成される永久マスクとして使用されるとより好ましい。例えば、FPCのカバーレイとして用いる場合は、上記現像工程終了後、FPCのカバーレイとしてのはんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射や加熱を行うことが好ましい。紫外線を照射させる場合は必要に応じてその照射量を調整することができ、例えば0.2～10J/cm²程度の照射量で照射を行うこともできる。また、レジストパターンを加熱する場合は、100～170℃程度の範囲で15～90分程行われることが好ましい。さらに紫外線照射と加熱とを同時に行うこともでき、いずれか一方を実施した後、他方を実施することもできる。紫外線の照射と加熱とを同時に行う場合、はんだ耐熱性、耐薬品性等を効果的に付与する観点から、60～150℃に加熱することがより好ましい。

【0087】

このカバーレイは、基板にはんだ付けを施した後の配線の保護膜を兼ね、優れた可撓性及び絶縁性等を有するので、FPCの永久マスクとして有効である。

【0088】

このようにしてレジストパターン(カバーレイ)を備えられた基板は、その後、LSIなどの部品実装(例えば、はんだ付け)がなされ、そして、カメラ等の電子機器へ装着さ

れる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0090】

本発明の変性エポキシ樹脂（（A）成分）を以下の方法により調製した。まず、攪拌機、還流冷却機、温度計及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート1001、ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量479 g/eq、商品名）182.7質量部、シクロヘキサノン64.0質量部及びトルエン30.0質量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加熱した状態で攪拌することにより、エポキシ樹脂に含まれる水分の還流脱水を行った。次いで、これにテトラヒドロフタル酸（新日本理化社製）34.9質量部とジメチルパラトルイジン（三星化学社製）3.6質量部を添加し、140℃で4時間保温した。そして、テトラヒドロ無水フタル酸（新日本理化社製）108.0部を添加し、120℃で3時間保温させることにより、（A）成分である変性エポキシ樹脂を得た。その後、該変性エポキシ樹脂をメチルエチルケトン127.0部で希釈した。得られた変性エポキシ樹脂の重量平均分子量は49000であり、固形分は57.0%であり、酸価は133 mg KOH/gであった。

【0091】

次に、（B）成分の構成材料となるウレタン樹脂を以下の方法により調製した。まず、攪拌機、還流冷却機、温度計及び空気導入管を備えたフラスコに空気を導入させた後、ポリカーボネートジオール（プラクセルCD205PL、ダイセル化学工業社製、重量平均分子量500、商品名）196.8質量部、ジメチロールブタン酸（三菱化学社製）58.3質量部、ジエチレングリコール（日曹丸善ケミカル社製）37.6質量部、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート（三菱化学社製）148.1質量部、p-メトキシフェノール（和光純薬工業社製）0.55質量部、ジブチル錫ラウレート（東京ファインケミカル社製、L101）0.55質量部及びメチルエチルケトン110.2質量部を仕込み、空気気流下で65℃まで攪拌しながら昇温した。

【0092】

次いで、滴下容器にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（VESTANAT TMDI、ヒュルスジャパン社製、商品名）305.9質量部を仕込み、反応容器温度を65±3℃に保持した状態で、3時間かけて反応容器に均一に滴下した。滴下終了後、滴下容器をメチルエチルケトン76.5質量部を用いて洗浄し、洗浄液は反応容器にそのまま投入した。更に攪拌しながら2時間保温した後、反応容器温度を75℃まで昇温した。

【0093】

その後、赤外分光光度計を用いてイソシアネート基を示す赤外吸収スペクトルのピークの消失を確認できるまで、75±3℃で攪拌保温を続けた。75℃に昇温後、およそ6～8時間程度でイソシアネート基に基づく赤外吸収スペクトルのピークは消失した。このピークの消失を確認した後、反応容器温度を60℃まで降温し、メタノール9.3質量部を添加し、60±3℃で30分保温した。そして、メチルエチルケトンを56.4質量部添加し、ウレタン樹脂を含有する透明な溶液を得た。これを樹脂（2）とする。このウレタン樹脂の固形分は75.6%であり、酸価は22.2 mg KOH/gであり、粘度は1810 cPであった。

【0094】

（実施例1～3）

まず、表1に示す各成分をそこに示す固形分の配合比（質量基準）で混合することにより、感光性樹脂組成物溶液を得た。なお、表中、樹脂（1）は、酸変性ビスフェノールA型エポキシアクリレートの65質量%カルビトールアセテート／ソルベントナフサ溶液（ZAR-1035、日本化薬社製、商品名）である。また、樹脂（3）は、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート（BPE-10、新中村化学工業社製、商品名

)であり、(C)成分は2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフェリノフェニル)-ブタノン-1 (I-369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)であり、BL3175はヘキサメチレンジイソシアネートをベースイソシアネートとするイソシアヌレート体のメチルエチルケトンオキシムブロック体の75質量%メチルエチルケトン溶液 (BL3175、住化バイエルウレタン社製、商品名)である。

【0095】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	100	100	100	—	—	—
樹脂(1)	—	—	—	100	100	100
(B)成分						
樹脂(2)	53	67	67	42	42	33
樹脂(3)	42	42	33	53	67	67
(C)成分	3	3	3	3	3	3
その他						
BL3175	20	20	20	20	20	5
フタロシアニンプルー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
メチルエチルケトン	35	35	35	35	35	35

【0096】

次いで、この感光性樹脂組成物溶液を支持層である16 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (G2-16、帝人社製、商品名)上に均一に塗布することにより感光性樹脂組成物層を形成し、それを熱風対流式乾燥機を用いて100℃で約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、25 μ mであった。

【0097】

続いて、感光性樹脂組成物層の支持層と接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム (NF-13、タマポリ社製、商品名)を保護フィルムとして貼り合わせ、感光性エレメントを得た。

【0098】

そして、18 μ m厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント配線板用基板 (F30VC1、ニッカン工業社製、商品名)の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント配線板用基板上に連続式真空ラミネータ (HLM-V570、日立化成工業社製、商品名)を用いて、ヒートシュー温度100℃、ラミネート速度0.5m/分、気圧4kPa以下、圧着圧力0.3MPaの条件の下、前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥離しつつ積層し、評価用積層体を得た。

【0099】

[光感度の評価]

得られた上記評価用積層体上に、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを有するフォトリソを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温で一時間静置し、PETフィルムを剥離した後、30℃の1重量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、80℃で10分間加熱 (乾燥) した。光感度を評価する数値として、上記エネルギー量を用いた。この数値が低いほど、光感度が高いことを示す。結果を表2に示す。

【0100】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
光感度(mJ/cm^2)	170	170	190	150	150	160
解像度(μm)	50	50	60	40	40	50
塗膜性	○	○	○	×	×	×
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○
耐折性(可撓性)	○	○	○	×	×	×

【0101】

〔解像度の評価〕

ストーファー 21 段ステップタブレットを有するフォトリソツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が $30/30 \sim 200/200$ (単位: μm) の配線パターンを有するフォトリソツールとを評価用積層体上に密着させ、上述した露光機を用いて、ストーファー 21 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 8.0 となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温で一時間静置し、PET フィルムを剥離した後、 30°C の 1 重量%炭酸ナトリウム水溶液を 60 秒間スプレーして現像を行い、 80°C で 10 分間加熱(乾燥)した。ここで、解像度は、現像処理によって矩形のレジスト形状が得られたライン幅間のスペース幅の最も小さい値(単位: μm)により評価した。この値が小さいほど、解像度に優れていることを示す。結果を表 2 に示す。

【0102】

〔塗膜性の評価〕

得られた評価用積層体に対し、露光を行わずに、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、その塗膜表面に指を軽く押し付け、指に対する張り付き程度を以下の基準で評価した。すなわち、指に対する張り付きが認められない、または、ほとんど認められないものは「○」とし、指に対する張り付きが認められるものは「×」とした。結果を表 2 に示す。

【0103】

〔はんだ耐熱性の評価〕

評価用積層体上に、ネガとしてストーファー 21 段ステップタブレットを有するフォトリソツールを密着させ、上述した露光機を使用して、該ストーファー 21 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 8.0 となるエネルギー量で露光を行った。次いで、常温で 1 時間静置した後、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、光感度評価の場合と同様の現像液及び現像条件でスプレー現像を行い、 80°C で 10 分間加熱(乾燥)した。続いて、オーク製作所社製紫外線照射装置を使用して $1\text{ J}/\text{cm}^2$ のエネルギー量で紫外線照射を行い、更に 160°C で 60 分間加熱処理を行うことにより、カバーレイを形成した評価用 FPC を得た。

【0104】

次いで、該 FPC にロジン系フラックス(MH-820V、タムラ化研社製、商品名)を塗布した後、 260°C のはんだ浴中に 30 秒間浸漬してはんだ処理を行った。

【0105】

このようにしてはんだめっきを施された FPC 上のカバーレイのクラック発生状況並びに基板からのカバーレイの浮き程度及び剥離程度を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、カバーレイのクラックの発生が認められず、カバーレイの浮き及び剥離も認められないものは「○」とし、それらのいずれかが認められるものは「×」とした。結果を表 2 に示す。

【0106】

〔耐折性(可撓性)の評価〕

上述のようにして得られたはんだめっきを施された評価用 FPC を、ハゼ折りにより 180° 折り曲げ、その際のカバーレイにおけるクラック発生状況を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、カバーレイにクラックが認められないものは「○」とし、

クラックが認められるものは「×」とした。結果を表 2 に示す。

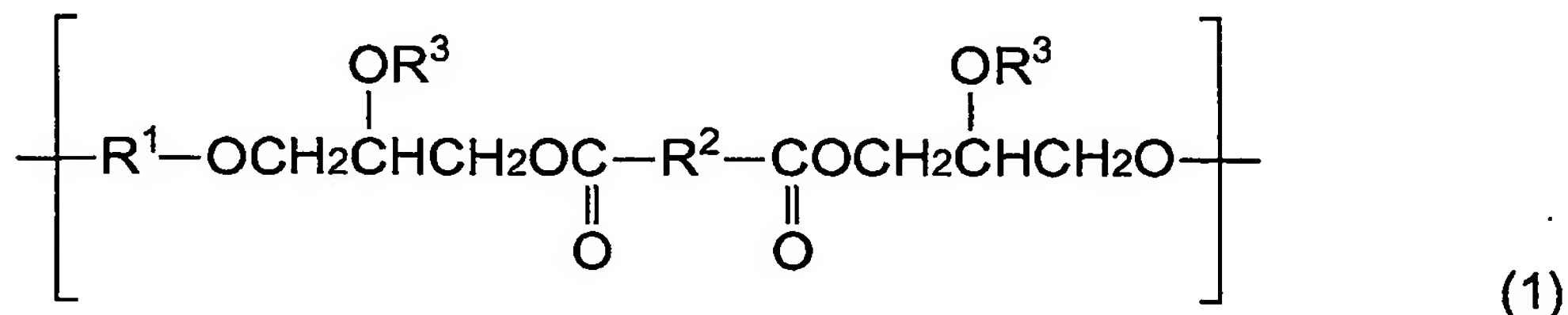
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高解像度、はんだ耐熱性、現像性及び可撓性の全てに優れた感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂及びその感光性樹脂組成物を提供する。

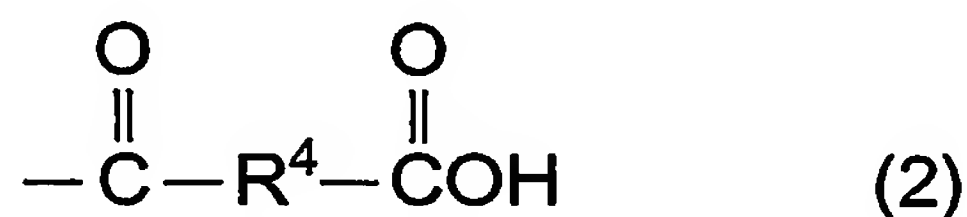
【解決手段】 下記一般式(1)；

【化1】



〔式中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは下記一般式(2)；

【化2】



〔式中、 R^4 は酸無水物残基を示す。〕

で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。〕

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする変性エポキシ樹脂。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 4 4 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更新月日	1 9 9 3 年 7 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.